

22**Structured hydrophobic surfaces, used to produce e.g. containers, pipettes, comprise projections which are parallel and linear, and which have a saw tooth shape**

Patent number: DE10134362
Publication date: 2003-01-30
Inventor: NUN EDWIN (DE); OLES MARKUS (DE); SCHLEICH BERNHARD (DE); LANDWEHR DIERK (DE)
Applicant: CREA VIS TECH & INNOVATION GMBH (DE)
Classification:
- **international:** *B05D3/12; B05D5/08; B08B17/06; B29C59/02; B05D3/12; B05D5/08; B08B17/00; B29C59/02; (IPC1-7): C08J7/16; B05D5/08; B08B17/00; B29C59/00; B32B3/30; B32B31/12; C09D7/06; F03D11/00*
- **europaean:** B05D3/12; B05D5/08; B08B17/06; B29C59/02C
Application number: DE20011034362 20010714
Priority number(s): DE20011034362 20010714

Report a data error here**Abstract of DE10134362**

Structured hydrophobic surfaces comprise projections which are parallel and linear, and can be interrupted or continuous. The projections are formed using a negative mould by stamping or rolling. The surface is produced from a polymer and is made hydrophobic by treating it with an alkyl silane, perfluoro alkyl silane, or an alkyl disilazane compound. Structured hydrophobic surfaces comprise projections with a mean height and a mean spacing of 50nm-200 μ m. The projections are parallel and linear, and can be interrupted or continuous. The projections have a saw tooth shape and are formed using a negative mould by stamping or rolling. The surface is produced from a polymer and is made hydrophobic by treating it with an alkyl silane, perfluoro alkyl silane, or an alkyl disilazane compound.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 34 362 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 101 34 362.0
⑳ Anmeldetag: 14. 7. 2001
㉑ Offenlegungstag: 30. 1. 2003

⑤① Int. Cl.⁷:
C 08 J 7/16
C 09 D 7/06
B 32 B 31/12
B 32 B 3/30
B 05 D 5/08
B 29 C 59/00
B 08 B 17/00
F 03 D 11/00

DE 101 34 362 A 1

⑦① Anmelder:
CREAVIS Gesellschaft für Technologie und
Innovation mbH, 45772 Marl, DE

⑦② Erfinder:
Nun, Edwin, Dipl.-Chem. Dr., 48727 Billerbeck, DE;
Oles, Markus, Dipl.-Phys. Dr., 45525 Hattingen, DE;
Schleich, Bernhard, Dipl.-Phys. Dr., 45657
Recklinghausen, DE; Landwehr, Dierk, Dipl.-Ing. Dr.,
48249 Dülmen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Strukturierte Oberflächen mit Lotus-Effekt

⑤⑦ Die Erfindung betrifft strukturierte Oberflächen, die
parallele Erhebungen einer mittleren Höhe von 50 nm bis
200 µm und einem mittleren Abstand von 50 nm bis 200
µm aufweisen.

Die erfindungsgemäß strukturierten Oberflächen können
z. B. zur Herstellung von Behältern, Pipetten, Folien, Halb-
zeugen oder Reaktionsgefäßen verwendet werden.

DE 101 34 362 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft strukturierte Oberflächen mit einer niedrigen Oberflächenenergie.

[0002] Es ist bekannt, dass Oberflächen mit einer Kombination aus Mikrostruktur und geringer Oberflächenenergie interessante Eigenschaften aufweisen. Eine geeignete Kombination aus Struktur und Hydrophobie macht es möglich, dass schon geringe Mengen bewegten Wassers auf der Oberfläche haftende Schmutzpartikel mitnehmen und die Oberfläche vollständig reinigen (WO 96/04123; US 33 54 022). Stand der Technik gemäß EP 0 933 380 ist, dass für solche Oberflächen ein Aspektverhältnis von > 1 und eine Oberflächenenergie von weniger als 20 mN/m erforderlich ist. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als der Quotient von Höhe zur Breite der Struktur.

[0003] Wasserabstoßende Oberflächen werden in der Literatur vielfach beschrieben. CH-PS-268258 beschreibt ein Verfahren, bei dem durch Aufbringen von Pulvern wie Caolin, Talkum, Ton oder Silikagel, strukturierte Oberflächen erzeugt werden. Diese Patentschrift beschreibt allerdings nicht, wie die Korngrößenverteilung ist. Die Schrift bleibt auch schuldig, wie die Krümmungsradien oder die sonstigen Strukturmerkmale der aufgetragenen Partikel sind.

[0004] WO 00/58410 kommt zu dem Ergebnis, dass es technisch möglich ist, Oberflächen von Gegenständen künstlich selbstreinigend zu machen. Die hierfür nötigen Oberflächenstrukturen aus Erhebungen und Vertiefungen haben einen Abstand zwischen den Erhebungen der Oberflächenstrukturen im Bereich von 0,1 bis 200 μm und eine Höhe der Erhebung im Bereich von 0,1 bis 100 μm . Die hierfür verwendeten Materialien müssen aus hydrophoben Polymeren oder haltbar hydrophobiertem Material bestehen. Ein Auslösen der Detergentien aus der Trägermatrix muss verhindert werden. Wie bei den zuvor beschriebenen Schriften wird auch hier keine Angabe über die geometrische Form der verwendeten Strukturen gemacht.

[0005] Verfahren zur Herstellung dieser strukturierten Oberflächen sind ebenfalls bekannt. Neben der detailgetreuen Abformung dieser Strukturen durch eine Masterstruktur im Spritzguss- oder Prägeverfahren sind auch Verfahren bekannt, die das Aufrauen und anschließende Fluorieren von Oberflächen nutzen wie z. B. US 55 99 489. In DE 100 62 201 wird ein Verfahren zur Prägung von hydrophoben Polymeren beschrieben, bei welchem Erhebungen mit einer Höhe von 50 nm bis 1000 μm und einem Abstand von 50 nm bis 500 μm erzeugt werden. In DE 101 10 589 werden strukturierte Oberflächen und ein Verfahren zu deren Herstellung beschrieben, wobei die strukturierte Oberfläche aus Erhebungen mit einer Höhe von 50 nm bis 200 μm und einem Abstand von 50 nm bis 200 μm besteht und die Erhebungen eine äußere Form aufweisen, die durch eine mathematische Funktion mit einer Rotationssymmetrie bezüglich eines Maximums beschrieben wird.

[0006] Allen diesen Verfahren gemeinsam ist aber, dass das selbstreinigende Verhalten dieser Oberflächen durch ein sehr hohes Aspektverhältnis beschrieben wird und dass die Strukturen dreidimensional periodisch sind.

[0007] Hohe Aspektverhältnisse im dreidimensionalen Raum, d. h. hohe, schmale, isoliert stehende Objekte sind nur schwer technisch realisierbar und besitzen eine geringe mechanische Stabilität.

[0008] Es bestand daher die Aufgabe, Oberflächenstrukturen zu finden, die einen hohen Randwinkel mit Wasser, d. h. den sogenannten LOTUS-Effekt® bzw. Selbstreinigung durch bewegtes Wasser aufweisen und gleichzeitig eine höhere mechanische Stabilität als herkömmliche selbstreinigende Oberflächen aufweisen.

[0009] In der kürzlich erschienenen Arbeit von G. Öner und T. J. McCarthy in Langmuir 2000, 16, 7777–7782, zeigen die Autoren, dass kein Zusammenhang zwischen dem Aspektverhältnis und dem Fort- und Rückzugswinkel besteht. Der Kontaktwinkel ist somit unabhängig von der Höhe der Strukturen und, so beschreiben es die Autoren weiter, unabhängig von der Oberflächenchemie. Die Autoren berichten ferner, dass die Randwinkel unabhängig von den geometrischen Strukturen sind. Allerdings steigt der Rückzugswinkel mit zunehmendem Strukturabstand an. Dies widerspricht jedoch den Erfahrungen der Anmelderin.

[0010] Es wurde gefunden, dass ein Aspektverhältnis von > 1 nicht ausschlaggebend für den Selbstreinigungs-Effekt ist. Wichtiger als das Aspektverhältnis ist der richtige Abstand der Strukturen zueinander und die Hydrophobie der Oberfläche. Nur durch die Kombination der Größe der den Tropfen angebotenen Oberfläche mit einer geringer Oberflächenenergie können Randwinkel größer 130° erreicht werden.

[0011] Überraschenderweise wurde gefunden, dass linienförmige parallele Erhebungen eine besonders hohe mechanische Stabilität aufweisen und trotz der Linienform ein genügend großer Randwinkel erreicht werden kann, so dass auch solche Oberflächen den Selbstreinigungseffekt aufweisen.

[0012] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher strukturierte hydrophobe Oberflächen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie linienförmige parallele Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 200 μm und einem mittleren Abstand von 50 nm bis 200 μm aufweisen.

[0013] Ebenso ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von strukturierten Oberflächen gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Erhebungen durch Abformen einer Negativform auf die Oberfläche erhalten werden.

[0014] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist das simultane Härten flüssiger oder pastöser Beschichtungen oder reaktiver Lacksysteme während der Strukturabprägung.

[0015] Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung der strukturierten Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Behältern, Pipetten, Folien, Halbzeugen oder Reaktionsgefäßen.

[0016] Im nachfolgenden sind Werkstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung Produkte, die bereits ihre gültige Verwendungsform besitzen. Unter Halbzeugen oder Vorprodukten werden Materialien, wie z. B. Folien, verstanden, die noch einen formgebenden Prozeß, wie z. B. Schmelzen, Gießen oder Extrudieren durchlaufen müssen.

[0017] Die erfindungsgemäßen Oberflächen haben den Vorteil, dass sie sehr stabile Erhebungen aufweisen. Dies liegt daran, dass die Erhebungen auf Grund der Linienform in einer Dimension deutlich größer sind als die herkömmlichen kugel-, nadel- oder kegelförmigen Erhebungen gemäß dem Stand der Technik. Die Stabilität ist insbesondere dann höher, wenn die linienförmigen Erhebungen auf der Oberfläche so angeordnet sind, dass die Linie in Richtung der größten Kraft ausgerichtet ist. So weist z. B. der Rumpf von Fahrzeugen auf der Oberfläche vorzugsweise linienförmige Erhebungen auf, bei den die Linien so ausgerichtet sind, dass sie entlang der bevorzugten Fahrtrichtung verlaufen. Auf diese Weise wird vermieden, dass die Spitzen der Erhebungen von Staubpartikeln, die durch den Fahrtwind an der Oberfläche vorbeigetragen werden, beschädigt werden bzw. dieser Prozess der Beschädigung wird deutlich verlangsamt.

[0018] Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese Beschreibung beschränkt sein soll.

[0019] Die hydrophoben, strukturierten Oberflächen der vorliegenden Erfindung zeichnen sich dadurch aus, dass sie linienförmige parallele Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 200 µm und einem mittleren Abstand von 50 nm bis 200 µm, vorzugsweise mit einer mittleren Höhe von 100 nm bis 50 µm und einem mittleren Abstand von 100 nm bis 50 µm aufweisen.

[0020] Die linienförmigen parallelen Erhebungen können jede erdenkliche Form aufweisen. Insbesondere weisen die parallelen Erhebungen die Form von geraden, wellenförmigen, gebogenen, spiralförmigen oder zickzackförmigen Linien auf.

[0021] Die linienförmigen parallelen Erhebungen können in Richtung der Linien unterbrochen oder nicht unterbrochen ausgeführt sein. Es ist möglich, dass nur linienförmige parallel angeordnete Erhebungen vorhanden sind, die unterbrochen oder nicht unterbrochen ausgeführt sind.

[0022] In einer besonderen Ausführungsart sind die linienförmigen parallelen Erhebungen zumindest teilweise unterbrochen ausgeführt, wobei die Strecke der Unterbrechung der Erhebung kleiner als die Strecke der Erhebung selbst ist. Bevorzugte Verhältnisse der Länge von Erhebung zu Unterbrechung der Erhebung in einer linienförmigen Erhebung betragen von 1,01 zu 1 bis 1 000 000 zu 1, vorzugsweise von 1,1 zu 1 bis 10 000 zu 1 und ganz besonders bevorzugt von 10 zu 1 bis 100 zu 1.

[0023] Es kann vorteilhaft sein, wenn die linienförmigen parallelen Erhebungen, die zumindest teilweise unterbrochen ausgeführt sind, so angeordnet sind, dass eine unterbrochene linienförmige Erhebung auf zumindest einer Seite eine parallel laufende, nicht unterbrochene linienförmige Erhebung direkt benachbart aufweist. Ebenso vorteilhaft kann es sein, wenn die unterbrochenen linienförmigen parallelen Erhebungen so angeordnet sind, dass eine unterbrochene linienförmige Erhebung beidseitig eine parallel laufende, nicht unterbrochene linienförmige Erhebung direkt benachbart aufweist. Eine beispielhafte Auswahl an möglichen Ausführungsformen ist in Fig. 3 abgebildet, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsformen beschränkt sein soll.

[0024] Die Erhebungen und Unterbrechungen der Erhebungen können so ausgeführt sein, dass bei parallel nebeneinander liegenden, linienförmigen Erhebungen Bereiche der Unterbrechung jeweils zumindest auf einer Seite zu einer Erhebung benachbart ist.

[0025] Die Länge der Unterbrechungen beträgt minimal zumindest 50 nm, vorzugsweise minimal zumindest 500 nm, besonders bevorzugt zumindest 10 µm und ganz besonders bevorzugt zumindest 100 µm. Aus der Kombination von Strukturhöhe und Unterbrechungen ergeben sich die genauen Kurvenverläufe.

[0026] Die Erhebungen sind vorzugsweise so ausgeführt, dass bei einem Schnitt senkrecht zu den parallelen Erhebungen diese Schnitte die Form einer Sägezahn-, einer trigonometrischen Funktion, einer Rechteckfunktionen, vorzugsweise mit hoher Amplitude, einer überhöhten Sinusfunktion oder die Form einer Zykloide haben. In Fig. 2 sind verschiedene solcher Schnitte abgebildet.

[0027] Die erfindungsgemäßen Oberflächen werden vorzugsweise durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von strukturierten Oberflächen hergestellt, welches sich dadurch auszeichnet, dass die Erhebungen durch Abformen einer Negativform auf die Oberfläche erhalten werden.

[0028] Das Abformen kann z. B. durch Prägen oder Walzen erfolgen. Das Abformen durch Prägen oder Walzen ist insbesondere geeignet zur Herstellung von erfindungsgemäßen Oberflächen auf planaren Gegenständen, wie z. B. Folien oder Platten.

[0029] Das Abformen kann aber auch in flüssige oder pastöse Beschichtungen oder in Reaktivlacke unter simultaner Aushärtung der Beschichtung erfolgen.

[0030] Sollen nichtplanare bzw. dreidimensionale Gegenstände mit der erfindungsgemäßen Oberfläche ausgestattet werden, so erfolgt das Abformen einer Negativform auf die Oberfläche vorzugsweise schon beim makroskopischen Formen des Gegenstandes durch Gießen, Spritzgießen oder In Mold Decoration (IMD). Das IMD funktioniert etwa wie folgt: In einer Spritzgussform wird eine Folie, beispielsweise eine Folie, die eine Struktur mit Lotus-Effekt aufweist, eingelegt und mit Polymerschmelze hinterspritzt. Dadurch ist das Spritzgussteil dauerhaft mit der Lotus-Effekt-Struktur versehen.

[0031] Zum Abformen sind entsprechende Negativformen der erwünschten Struktur erforderlich. Die Negativformen lassen sich industriell z. B. mittels der LIGA-Technik (R. Wechsung in Mikroelektronik, 9, (1995) S. 34 ff) herstellen. Das LIGA-Verfahren ist ein Strukturierungsverfahren, das auf den Grundprozessen der Röntgen-Lithographie, Galvanik und Abformung beruht. Hier wird zunächst eine oder mehrere Masken durch Elektronenstrahlolithographie nach den Dimensionen der gewünschten Erhebung hergestellt. Diese Masken dienen zur Belichtung einer Photoresistschicht durch Röntgentiefenlithographie, wodurch eine Positivform erhalten wird. Die Zwischenräume im Photoresist werden anschließend durch galvanische Abscheidung eines Metalls aufgefüllt. Die so erhaltene Metallstruktur stellt eine Negativform für die gewünschte Struktur dar. Die Erhebungen weisen eine parallel periodische Anordnung auf. Daher stellt auch das Ritzen von entsprechenden Rillen, beispielsweise mittels Diamantspitzen in eine Walze, ein geeignetes Strukturgebungsverfahren zur Herstellung einer Negativform dar.

[0032] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Oberflächen kann durch Prägen in polymere Formkörper oder aber durch Abformen in und anschließendes Härten von Lacksystemen erfolgen. Idealerweise bedient man sich dazu Walzen, die über dem Umfang entsprechende Rillensysteme aufweisen.

[0033] Polymere Formkörper im vorgenannten Sinne sind beispielsweise spritzgegossene Formkörper oder tiefgezogene Formkörper. Die Strukturierung kann gleichzeitig mit der Formgebung erfolgen. Flächige polymere Formkörper werden intelligenter Weise beim Walzen oder Kalandrieren mit den entsprechenden Strukturen versehen. Auch unter den Anspruch der vorliegenden Erfindung fällt ein nach der Formgebung anschließendes Lackieren und Abformen der Struktur in den Lack mit simultanem oder anschließendem Härten, beispielsweise durch UV-Licht.

[0034] Als Material zur Herstellung von erfindungsgemäßen Oberflächen kann insbesondere ein Material, ausgewählt aus Weichmetallen oder Weichmetalllegierungen, Kunststoffen, thermoplastischen Kunststoffen oder duroplastischen Kunststoffen, insbesondere Polyamide, Polymethacrylate, Polysulfone, Polyoxymethylene, Polyparaphenylenoxide, Polyparaphenylen-sulfide oder Polyimide, eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft ist das Abprägen in hydrophobe Polymere, hydrophobe Copolymere oder hydrophobe Polymerblends.

[0035] Die Gegenstände müssen nicht vollständig aus den genannten Materialien bestehen, sondern es kann ausreichend sein, wenn die Gegenstände mit einem der genannten Materialien überzogen bzw. beschichtet sind, wobei die Dicke des Überzugs bzw. der Beschichtung zumindest so groß sein muß, dass die Abformung der erfindungsgemäßen Erhebungen möglich ist.

[0036] Ein wesentlicher Aspekt der vorliegenden Erfin-

dung ist die Verwendung der strukturierten Oberfläche zur Herstellung von mit polaren oder unpolaren Flüssigkeiten nicht oder nur schwer benetzbaren Erzeugnissen.

[0037] Erfindungsgemäß strukturierte Oberflächen weisen besonders hohe Randwinkel auf. Dies verhindert weitgehend die Benetzung der Oberfläche und führt zu einer raschen Tropfenbildung. Die Tropfen können bei entsprechender Neigung der Oberfläche auf den Erhebungen abrollen, nehmen hierbei Schmutzpartikel auf und reinigen somit gleichzeitig die Oberfläche.

[0038] Oberflächen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind nicht nur hydrophob, sondern können im Zusammenhang mit entsprechenden Oberflächenenergien auch oleophob sein. Diese Eigenschaft erweitert die Anwendungsbereiche der strukturierten Oberflächen auch auf Gebieten, wo mit ölhaltigen Flüssigkeiten oder Verschmutzungen zu rechnen ist, so z. B. Straßen-, Bahn- und Flugverkehr sowie in industriellen Fertigungsanlagen. Damit die Oberflächen weiterhin hydrophob sind, wird die Oleophobic bevorzugt dadurch erreicht, dass die Oberfläche einen hohen Fluoranteil aufweist.

[0039] Gegenstände mit erfindungsgemäß strukturierten Oberflächen sind sehr leicht zu reinigen. Sofern abrollende Tropfen von z. B. Regenwasser, Tau oder sonstigem, im Einsatzbereich des Gegenstandes vorkommenden Wasser zur Reinigung nicht ausreichen, können die Gegenstände durch einfaches Abspülen mit Wasser gereinigt werden.

[0040] Auch das Anhaften von Eis an die erfindungsgemäß strukturierten Oberflächen wird deutlich erschwert, so dass die erfindungsgemäßen Oberflächen als nicht vereisende Eigenschaften aufweisen.

[0041] Bakterien und andere Mikroorganismen benötigen zur Adhäsion an eine Oberfläche oder zur Vermehrung an einer Oberfläche Wasser, welches an den hydrophoben Oberflächen der vorliegenden Erfindung nicht zur Verfügung steht. Erfindungsgemäß strukturierte Oberflächen verhindern das Anwachsen von Bakterien und anderen Mikroorganismen und sind somit bakteriophob und/oder antimikrobiell.

[0042] Die Charakterisierung von Oberflächen bezüglich ihrer Benetzbarkeit kann über die Messung der Oberflächenenergie erfolgen. Diese Größe ist z. B. über die Messung der Randwinkel am glatten Material von verschiedenen Flüssigkeiten zugänglich (D. K. Owens, R. C. Wendt, J. Appl. Polym. Sci. 13, 1741 (1969)) und wird in mN/m (Milli-Newton pro Meter) angegeben. Nach Owens et al. bestimmt, weisen glatte Polytetrafluorethylen-Oberflächen eine Oberflächenenergie von 19,1 mN/m auf, wobei der Randwinkel mit Wasser 110° beträgt. Allgemein besitzen hydrophobe Materialien mit Wasser Kontakt- oder Randwinkel von über 90°.

[0043] Die Bestimmung des Randwinkels bzw. der Oberflächenenergie erfolgt zweckmäßig an glatten Oberflächen, um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die Materialeigenschaft "Hydrophobie" wird durch die chemische Zusammensetzung der obersten Molekülschicht der Oberfläche bestimmt. Ein höherer Randwinkel bzw. niedrigere Oberflächenenergie eines Materials kann daher auch durch Beschichtungsverfahren erreicht werden.

[0044] Der makroskopisch beobachtete Randwinkel ist somit eine Oberflächeneigenschaft, welche die Materialeigenschaft plus die Oberflächenstruktur widerspiegelt.

[0045] Eine besonders niedrige Oberflächenenergie ist insbesondere dann notwendig, wenn nicht nur hydrophobes, sondern auch oleophobes Verhalten gefordert ist. Dies ist insbesondere bei nichtfesten, öligen Verschmutzungen der Fall. Diese führen nämlich bei nicht-oleophoben Oberflächen zu einer Benetzung mit Öl, was die genannten Eigen-

schaften nachhaltig negativ beeinflusst.

[0046] Um die aufgabengemäßen, niedrigen Randwinkel zu erreichen, sind neben den strukturellen auch die chemischen Eigenschaften des Materials von Bedeutung. Hier ist insbesondere die chemische Zusammensetzung der obersten Monolage des Materials entscheidend.

[0047] Es kann vorteilhaft sein, wenn das Material zur Herstellung von erfindungsgemäßen Oberflächen hydrophobe Eigenschaften aufweist. Solche Materialien beinhalten insbesondere Bulkpolymere mit Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid oder Polymere aus Perfluoralkoxyverbindungen, sei es als Homo- oder Copolymer oder als Mischungsbestandteil eines Polymerblends.

[0048] Weiterhin sind Mischungen von Polymeren mit Additiven denkbar, die sich beim Formungsprozeß so ausrichten, dass an der Oberfläche hydrophobe Gruppen vorherrschen. Als Additiv kommen fluorierte Wachse, z. B. die Hostaflone der Hoechst AG in Frage.

[0049] Erfindungsgemäße Oberflächen können daher aus Materialien hergestellt werden, die bereits vor der Strukturierung ihrer Oberfläche hydrophobes Verhalten aufweisen.

[0050] Zeigt das eigentliche Material keine hydrophoben Eigenschaften so kann es vorteilhaft sein, wenn die Oberfläche des Materials vor der erfindungsgemäßen Strukturierung, also vor der Abformung der Erhebungen hydrophobiert wird. Je nach Durchführung des Abformungsprozesses und der Stabilität des Hydrophobierungsmittels kann es aber auch vorteilhaft sein, die Oberfläche nach der Strukturierung zu hydrophobieren.

[0051] Da insbesondere die chemischen Eigenschaften der obersten Monolage des Materials für den Randwinkel entscheidend sind, kann gegebenenfalls eine Oberflächenmodifikation mit Verbindungen, die hydrophobe Gruppen enthalten, ausreichen. Verfahren dieser Art beinhalten die kovalente Anbindung von Monomeren oder Oligomeren an die Oberfläche durch eine chemische Reaktion, so z. B. Behandlungen von Oberflächen mit Alkylfluorsilanen, wie Dynasilan F 8261 der Sivento Chemie Rheinfelden GmbH, mit fluorierten Ormoceren, oder durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, Perfluoralkylsilane oder Alkyldisilazane.

[0052] All diese chemischen Modifikationen können auch nach der Formgebung durchgeführt werden, so dass die Erhebungen nachträglich mit einem Material mit einer Oberflächenenergie von kleiner 20 mN/m ausgestattet werden können.

[0053] Weiterhin sind Verfahren, bei denen zunächst Radikalstellen auf der Oberfläche erzeugt werden, die bei An- oder Abwesenheit von Sauerstoff mit radikalisch polymerisierbaren Monomeren reagieren, zu nennen. Die Aktivierung der Oberflächen kann mittels Plasma, UV- oder Gamma-Strahlung, sowie durch spezielle Photoinitiatoren erfolgen. Nach der Aktivierung der Oberfläche, d. h. nach der Erzeugung von freien Radikalen, können die Monomeren aufpolymerisiert werden. Ein solches Verfahren generiert eine mechanisch besonders widerstandsfähige Beschichtung.

[0054] Die Beschichtung eines Werkstoffs oder einer strukturierten Oberfläche durch Plasmapolymerisation von Fluoralkenen oder ganz oder teilweise fluorierten Vinylverbindungen hat sich besonders bewährt.

[0055] Die Hydrophobierung einer strukturierten Oberfläche mittels einer HF-Hohlkathoden-Plasmaquelle durch Plasmapolymerisation mit Argon als Trägergas und einem Fluoromeren, wie z. B. C₄F₈, Octafluor-2-buten, Perfluorocyclobutan oder Tetrafluorethylen, als Monomer bei einem Druck von ca. 0,2 mbar stellt eine technisch einfache und elegante Variante zur nachträglichen Beschichtung dar.

[0056] Auch die Hydrophobierung von beliebig geformten Polymeroberflächen mittels in Inertgas verdünntem, elementarem Fluor ist für entsprechend ausgerüstete Unternehmen ein elegantes Standardverfahren und ist deshalb zur Hydrophobierung von erfindungsgemäßen Oberflächen geeignet.

[0057] Außerdem kann ein bereits gefertigter Gegenstand mit einer dünnen Schicht eines hydrophoben Polymeren überzogen werden. Dies kann in Form eines Lackes oder durch Polymerisation von entsprechenden Monomeren auf der Oberfläche des Gegenstandes erfolgen. Als polymerer Lack können Lösungen, Pasten oder Dispersionen von Polymeren wie z. B. Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Reaktivlacke zum Einsatz kommen.

[0058] Als Monomere für eine Polymerisation auf den Werkstoffen oder deren strukturierten Oberflächen kommen insbesondere Alkylfluorsilane wie Dynasilan F 8261 (Sivento Chemie Rheinfelden GmbH, Rheinfelden) in Frage.

[0059] Erfindungsgemäß hergestellte Oberflächen auf glasklaren Polymeren sind ab einer Strukturierung kleiner 400 nm transparent und eignen sich daher für alle Anwendungen, bei denen es auf eine hohe Transmission oder gute optische Eigenschaften ankommt. Hier ist besonders die Herstellung oder Beschichtung von Scheinwerfern, Windschutzscheiben, Werbeflächen oder Abdeckung von Solarzellen (photovoltaisch und thermisch) zu nennen.

[0060] Ein weiteres Anwendungsgebiet für die erfindungsgemäßen Oberflächen sind rückstandsfrei zu entleerende Behälter oder schnell zu reinigende Halterungen wie zum Beispiel Waferhalterungen in der Halbleiterproduktion. Wafer werden innerhalb ihres Herstellungsprozesses mit speziellen Halterungen (Cassetten) in verschiedene Bäder transportiert. Um ein Weitertragen der verschiedenen Badflüssigkeiten zu vermeiden, sind Reinigungsschritte, insbesondere der Halterungen, erforderlich. Die Reinigungs- oder Trocknungsschritte entfallen, wenn die jeweilige Badflüssigkeit beim Entfernen des Wafers aus dem Bad von der Halterung restlos abtropft.

[0061] Erfindungsgemäße Oberflächen eignen sich daher hervorragend zur Herstellung von Erzeugnissen, deren Oberflächen das Abfließen von Flüssigkeiten begünstigt. Bevorzugt werden erfindungsgemäße Oberflächen zur Herstellung von Erzeugnissen verwendet, die sich durch ablaufendes Wasser selbst reinigen oder entleeren. Bevorzugte Verwendungen sind Behälter, transparente Körper, Pipetten, Reaktionsgefäße, Folien, Halbzeuge oder Halterungen. Insbesondere durch Verwendung von Folien, die die erfindungsgemäße strukturierte Oberfläche aufweisen, können Gegenstände aus nahezu beliebigen Materialien durch Aufbringen und Fixieren der Folie auf dem Gegenstand mit den erfindungsgemäßen strukturierten Folien ausgestattet werden.

[0062] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind insbesondere bewegliche Objekte, die eine äußere Hülle mit ganz oder teilweise strukturierte Oberflächen mit linienförmigen, parallelen Erhebungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 aufweisen. Besonders bevorzugt weisen die beweglichen Objekte die linienförmigen, parallelen Erhebungen ausgerichtet in Richtung der Hauptbewegungsrichtung der Objekte auf. Die beweglichen Objekte können insbesondere Fahrzeuge, wie z. B. Autos, Busse, Lastkraftwagen, Schiffe, Boote, Unterseeboote, Flugzeuge, Ballons, Zeppeline oder Raketen, Schaufelräder, Turbinenräder, Räder von Windkraftanlagen, Rührflügel oder Spielzeug sein.

[0063] Insbesondere wird durch diese Anordnung die Verschmutzung der Fahrzeuge oder der Rührflügel weitestgehend vermieden. Da die strukturierten Oberflächen auch die Vereisung deutlich reduziert oder sogar ganz verhindert,

bleiben z. B. die Flügel von Windkraftanlagen oder die Flügel von Flugzeugen weitestgehend eisfrei, wodurch das Gewicht der Flügel deutlich reduziert wird und damit der Energieverbrauch ebenfalls deutlich reduziert wird. Nicht zu vernachlässigen ist der gesteigerte Sicherheitsaspekt für Passanten. Das gegenwärtig noch vorhandene Herabschleudern größerer Eisgebilde und die damit verbundenen Verletzungsgefahr sind deutlich reduziert. Im Vergleich zu herkömmlichen Erhebungen weisen die linienförmigen Erhebungen der vorliegenden Erfindung eine deutlich höhere Haltbarkeit auf.

[0064] Mit Hilfe der Figuren Fig. 1 bis Fig. 4 wird die vorliegende Erfindung näher erläutert, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsformen beschränkt sein soll.

[0065] In Fig. 1 wird ein Schnitt quer zu den linienförmigen Erhebungen gezeigt. Auf der linken Seite der Abbildung wird eine erfindungsgemäße Oberfläche mit einer Struktur mit einer idealen Geometrie, die dem Tropfen nur sehr wenig Kontaktfläche liefert, gezeigt. Auf der rechten Seite wird eine Struktur nach dem Stand der Technik, bei der sehr große Kontaktflächen zwischen den Tropfen und den Oberflächen bestehen, gezeigt.

[0066] In Fig. 2 sind verschiedene Schnitte quer zu den linienförmigen Erhebungen gezeigt. Es sind deutlich die Sinus bzw. Rechteckstrukturen mit unterschiedlich hoher Amplitude zu erkennen.

[0067] Fig. 3 zeigt eine Auswahl von parallelen Anordnungen von linienförmigen Erhebungen. Die Figuren Fig. 3a bis c zeigen drei Ausführungsformen, bei denen das Grundmuster der unterbrochenen Erhebungen so gestaltet ist, dass sich diagonal durchgehende Kanäle auf der Oberfläche bilden. Diese sind in Fig. 3a durchgängig, während in Fig. 3b und c die Kanäle unterbrochen sind, da benachbart zu einer unterbrochenen linienförmigen Erhebung einseitig (Fig. 3b) oder beidseitig (Fig. 3c) nicht unterbrochene, linienförmige Erhebungen angeordnet sind. In den Figuren Fig. 3d bis f werden drei Ausführungsformen, bei denen das Grundmuster der unterbrochenen Erhebungen so gestaltet ist, dass sich keine diagonal durchgehenden Kanäle auf der Oberfläche bilden, gezeigt. In Fig. 3d sind die unterbrochenen Erhebungen entsprechend den Ziegeln in einer Ziegelmauer angeordnet. Die Figuren Fig. 3e und f zeigen wiederum Varianten von der in Fig. 3d abgebildeten Oberfläche, bei denen einseitig oder beidseitig benachbart zu den unterbrochenen, linienförmigen Erhebungen nicht unterbrochene, linienförmige Erhebungen angeordnet sind.

[0068] In Fig. 4 werden drei verschiedene Muster von nicht unterbrochenen, linienförmigen Erhebungen dargestellt. In Fig. 4g weisen die parallel angeordneten, linienförmigen Erhebungen die Form von Kreisen auf. In Fig. 4h sind die Erhebungen zickzackförmig und in Fig. 4i sind die Erhebungen wellenförmig ausgeführt.

Beispiel

[0069] 20 Gew.-% Methylmethacrylat, 20 Gew.-% Pentatritetraacrylat und 60 Gew.-% Hexandioldimethacrylat wurden miteinander vermischt. Bezogen auf diese Mischung werden 14 Gew.-% Plex 4092 F, ein acrylisches Copolymerisat der Röhm GmbH und 2 Gew.-% UV-Härter Darokur 1173 zugesetzt und mindestens 60 min lang gerührt. Die Mischung wurde als 50 µm dicke Schicht auf eine Polyester-Folie aufgebracht. Die Folie wurde mit der beschichteten Seite umgelenkt über eine um den Umfang längs geriffelte Rolle, wobei die Riffelung einer Sägezahnfunktion gemäß Fig. 2 k entsprach, deren Spitzen einen Abstand von 8 µm aufwiesen. Die Riffelung hatte eine Tiefe von 10 µm. Durch simultanes Härten unter UV-Licht ergibt sich eine

längsstrukturierte Folie, die nach hydrophobieren mit Dynasylan 8261 eine strukturierte Oberfläche mit Lotus-Effect, also selbstreinigenden Eigenschaften gemäß Anspruch 1 aufweist.

Patentansprüche

1. Strukturierte, hydrophobe Oberflächen, die Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 200 µm und einem mittleren Abstand von 50 nm bis 200 µm aufweisen, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Erhebungen parallel und linienförmig ausgeführt sind. 10
2. Strukturierte Oberflächen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die linienförmigen parallelen Erhebungen die Form von geraden, wellenförmigen, gebogenen, spiralförmigen oder zickzackförmigen Linien aufweisen. 15
3. Strukturierte Oberflächen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die linienförmigen parallelen Erhebungen in Richtung der Linien unterbrochen oder nicht unterbrochen ausgeführt sind. 20
4. Strukturierte Oberflächen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die linienförmigen parallelen Erhebungen zumindest teilweise unterbrochen ausgeführt sind, wobei die Strecke der Unterbrechung der Erhebung kleiner als die Strecke der Erhebung ist. 25
5. Strukturierte Oberflächen gemäß Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die linienförmigen parallelen Erhebungen zumindest teilweise unterbrochen ausgeführt sind, wobei eine unterbrochene linienförmige Erhebung auf zumindest einer Seite eine parallel laufende ununterbrochene linienförmige Erhebung aufweist. 30
6. Strukturierte Oberflächen gemäß Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die unterbrochenen linienförmigen parallelen Erhebungen so angeordnet sind, dass Unterbrechungen der Erhebungen zumindest einseitig eine parallel laufende linienförmige Erhebung benachbart aufweist. 35
7. Strukturierte Oberflächen gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie linienförmige parallele Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 100 nm bis 50 µm und einem mittleren Abstand von 100 nm bis 50 µm aufweisen. 40
8. Strukturierte Oberflächen gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhebungen so ausgeführt sind, dass bei einem Schnitt senkrecht zu den parallelen Erhebungen diese die Form einer Sägezahnfunktion, einer überhöhten Sinusfunktion oder einer Rechteckfunktion mit hoher Amplitude haben. 50
9. Strukturierte Oberflächen gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächen hydrophobe Eigenschaften aufweisen. 55
10. Verfahren zur Herstellung von strukturierten Oberflächen mit linienförmigen, parallelen Erhebungen gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhebungen durch Abformen einer Negativform auf die Oberfläche erhalten werden. 60
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Abformen durch Prägen oder Walzen erfolgt.
12. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Abformen beim makroskopischen Formen des Gegenstandes durch Gießen, Spritzgießen oder In Mold Decoration (IMD) auf die Oberfläche erfolgt. 65
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 12,

dadurch gekennzeichnet, dass als Material zur Herstellung der Oberfläche ein polymeres Material eingesetzt wird.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Material hydrophobe Eigenschaften aufweist.

15. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche vor der Strukturierung hydrophobiert wird.

16. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche nach der Strukturierung hydrophobiert wird.

17. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, Perfluoralkylsilane oder Alkyldisilazane hydrophobiert wird.

18. Verwendung der strukturierten Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Behältern, Pipetten, Folien, Halbzeugen oder Reaktionsgefäßen.

19. Bewegliche Objekte, die eine äußere Hülle mit ganz oder teilweise strukturierten Oberflächen mit linienförmigen, parallelen Erhebungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 aufweisen.

20. Bewegliche Objekte gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Objekte ausgewählt sind aus Fahrzeugen, Flügeln von Windkraftanlagen, Turbinenrädern oder Rührflügeln.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

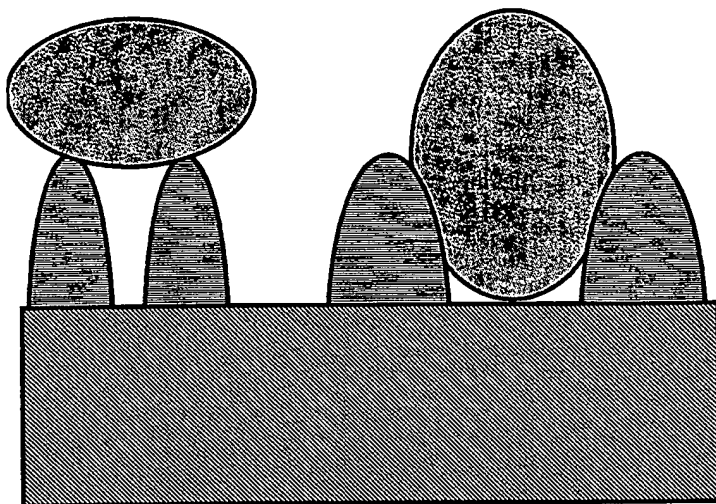


Fig. 1

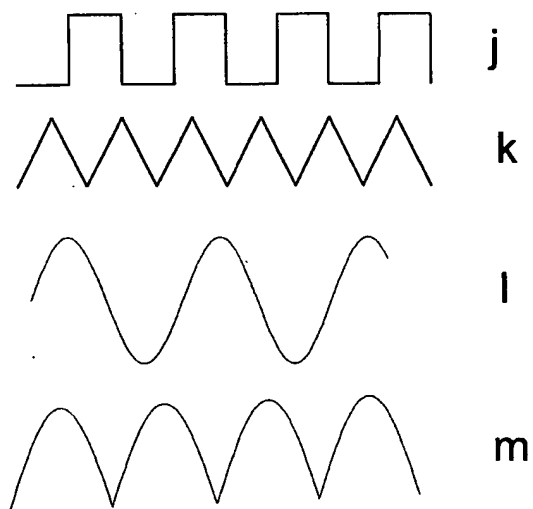


Fig. 2

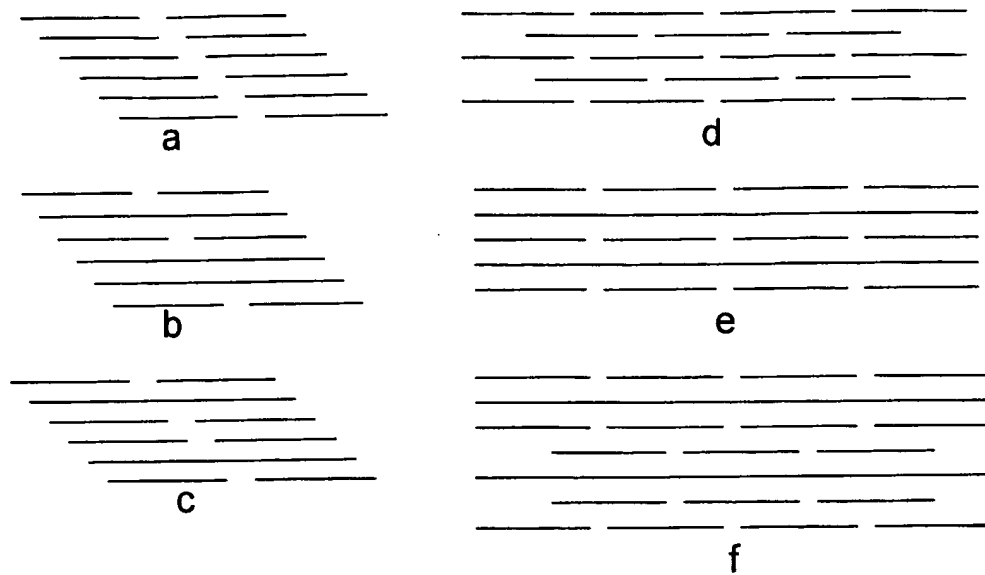


Fig. 3

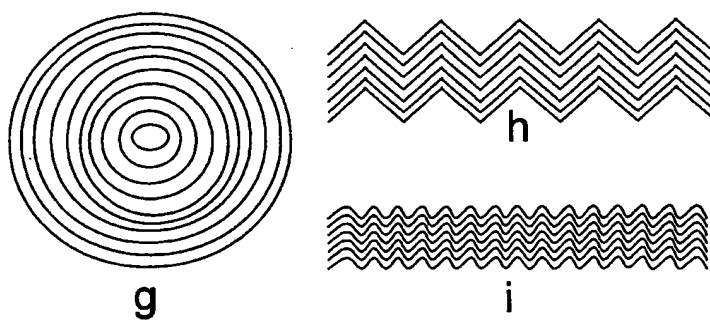


Fig. 4